

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 51/215, 51/25, 53/08, B01J 23/68, 23/652	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/47850 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Oktober 1998 (29.10.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02124 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. April 1998 (11.04.98) (30) Prioritätsdaten: 197 17 076.5 23. April 1997 (23.04.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BORCHERT, Holger [DE/DE]; Margreiderstrasse 14, D-67278 Bockenheim (DE). DINGERDISSEN, Uwe [DE/DE]; Linneweg 1, D-64342 Seeheim-Jugenheim (DE). ROESKY, Rainer [DE/DE]; Magnolienstrasse 3, D-65929 Frankfurt (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, MX, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

(54) Title: PROCESS AND CATALYST FOR PREPARING ACETIC ACID BY CATALYTIC OXIDATION OF ETHANE

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN OXIDATION VON ETHAN ZU ESSIGSÄURE

(57) Abstract

A process is disclosed for selectively preparing acetic acid from a gaseous feed of ethane, ethylene or mixtures thereof, as well as oxygen, at an increased temperature, on a catalyst which contains the elements W, X, Y and Z in the gram-atom ratio a:b:c:d, associated with oxygen. In the formula $W_aX_bY_cZ_d$ (I), X stands for one or several elements selected from the group Pd, Pt, Ag and/or Au; Y stands for one or several elements selected from the group V, Nb, Cr, Mn, Fe, Sn, Sb, Cu, Zn, U, Ni and/or Bi; Z stands for one or several elements selected from the group Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ru, Os, Co, Rh, Ir, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Pb, P, As and/or Te; a equals 1, b is a number higher than 0, c is a number higher than 0, and d is a number from 0 to 2. Also disclosed is said catalyst.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur selektiven Herstellung von Essigsäure aus einer gasförmigen Einspeisung aus Ethan, Ethylen oder Gemischen davon sowie Sauerstoff bei erhöhter Temperatur an einem Katalysator, der die Elemente W, X, Y und Z in den Grammatomverhältnissen a:b:c:d in Kombination mit Sauerstoff enthält: $W_aX_bY_cZ_d$ (I), worin X eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe Pd, Pt, Ag und/oder Au, Y eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe V, Nb, Cr, Mn, Fe, Sn, Sb, Cu, Zn, U, Ni und/oder Bi, Z eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ru, Os, Co, Rh, Ir, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Pb, P, As und/oder Te, a gleich 1, b eine Zahl größer als 0, c eine Zahl größer als 0, und d eine Zahl von 0 bis 2 ist, sowie der Katalysator selbst.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

5 Katalysator und Verfahren zur katalytischen Oxidation von Ethan zu Essigsäure

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Herstellung von Essigsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Ethan und /oder Ethylen in Gegenwart eines Wolfram enthaltenden Katalysators, sowie den Katalysator.

10

Die oxidative Dehydrierung von Ethan zu Ethylen in der Gasphase, bei Temperaturen $> 500^{\circ}\text{C}$ ist beispielsweise aus US-A-4 250 346, US-A-4 524 236 und US-A-4 568 790 bekannt. So wird in US-A-4 250 346 die Verwendung einer Katalysatorzusammensetzung offenbart, die die Elemente Molybdän, X und Y im Verhältnis a:b:c enthält, zur Umwandlung von Ethan in Ethylen, worin

15

X gleich Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, und/oder W ist, und Y gleich Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl und/oder U ist, und a gleich 1, b gleich 0,05 bis 1 und c gleich 0 bis 2 ist. Der Gesamtwert von c für Co, Ni und/oder Fe muß dabei weniger als 0,5 betragen. Die Reaktion wird vorzugsweise in Anwesenheit von zugefügtem Wasser durchgeführt. Die

20

offenbarten Katalysatoren können ebenfalls zur Oxidation von Ethan zu Essigsäure verwendet werden, wobei die Effizienz der Umwandlung zu Essigsäure bei ca. 18 %, bei einer Ethan-Umwandlung von 7,5%, liegt.

25

EP-A-0 294 845 offenbart ein Verfahren zur selektiven Herstellung von Essigsäure aus Ethan, Ethylen oder Gemischen davon mit Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysatorgemisches, enthaltend

30

A.) einen calcinierten Katalysator der Formel Mo_xV_y oder $\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Z}_z$, worin Z eines oder mehrere der Metalle Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ce, Al, Ti, Zr, Hf, Pb, Nb, Ta, As, Sb, Bi, Cr, W, U, Te, Fe, Co und Ni sein kann, x gleich 0,5 bis 0,9, y gleich 0,1 bis 0,4 und z gleich 0,001 bis 1 ist, und

B.) einen Ethylenhydratationskatalysator und/oder Ethylenoxidationskatalysator. Bei der zweiten Katalysatorkomponente B handelt es sich insbesondere um einen Molekularsiebkatalysator oder einen Palladium enthaltenden Oxidationskatalysator.

35

Die erreichbare maximale Selektivität beträgt 27% bei einem Ethanumsatz von 7%.

Die hohen Umsatzraten von Ethan werden gemäß EP-A-0 294 845 nur mit dem beschriebenen Katalysatorgemisch, nicht jedoch mit einem einzigen, die Komponenten A und B enthaltenden Katalysator erreicht.

5 EP-A-0 407 091 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Gemischs aus Ethylen und/oder Essigsäure. Hierbei werden Ethan und/oder Ethylen und ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas bei erhöhter Temperatur mit einer Katalysatorzusammensetzung, die die Elemente A, X und Y enthält, in Kontakt gebracht. A ist hierbei Mo/Re/W, X ist Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V und/oder W und Y ist Bi,
10 Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl und/oder U. Die maximalen Selektivitäten, die bei Verwendung des beschriebenen Katalysators bei der Oxidation von Ethan zu Essigsäure erzielt werden konnten, betragen 78%. Als weitere Nebenprodukte werden Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Ethylen gebildet.

15 Die genannten Schriften offenbaren Katalysatoren, die Molybdän als Hauptkomponente beinhalten. Katalysatoren, die Molybdän beinhalten sind jedoch nachteilig, da Molybdän unter den herrschenden Reaktionsbedingungen flüchtige Molybdänverbindungen bildet, die zu einer Abnahme der Aktivität und Selektivität des Katalysators führt.

20 Keine der vorstehend aufgezählten Publikationen offenbart die Verwendung eines Katalysators, der Wolfram und ein Edelmetall enthält, zur selektiven Oxidation von Ethan und/oder Ethylen zu Essigsäure. Ferner sind die bis jetzt im Stand der Technik erzielten Selektivitäten für diese Oxidation nicht befriedigend.

25 Es bestand daher die Aufgabe ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem Ethan und/oder Ethylen in einfacher Weise, gezielt und mit hoher Selektivität unter möglichst milden Reaktionsbedingungen zu Essigsäure oxidiert werden können.

30 Überraschenderweise wurde gefunden, daß es möglich ist, bei Verwendung eines Katalysators, der Wolfram in Kombination mit einem Edelmetall (z.B. Pd, Pt, Ag und Au) und eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe Vanadium, Niob, Tantal, enthält, Ethan und/oder Ethylen unter relativ milden Bedingungen, in einfacher

Weise mit hoher Selektivität zu Essigsäure zu oxidieren. Wolframoxid ist weitaus weniger flüchtig als Molybdänoxid. Somit erweisen sich die erfindungsgemäßen Katalysatoren, die statt Molybdän Wolfram enthalten, über lange Zeit als stabil hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität.

5

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur selektiven Herstellung von Essigsäure aus einer gasförmigen Einspeisung aus Ethan, Ethylen oder Gemischen davon sowie Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen bei erhöhter Temperatur an einem Wolfram enthaltenden Katalysator, der die Elemente W, X, Y und Z in den Grammatomverhältnissen a:b:c:d in Kombination mit Sauerstoff enthält

10



worin

15

X eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe Pd, Pt, Ag und/oder Au,

Y eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe V, Nb, Cr, Mn, Fe, Sn, Sb, Cu, Zn, U, Ni und/oder Bi,

20

Z eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ru, Os, Co, Rh, Ir, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Pb, P, As und/oder Te,

a 1,

b eine Zahl größer als 0,

c eine Zahl größer als 0, und

25

d eine Zahl von 0 bis 2 ist.

X bedeutet bevorzugt Pd, Y bedeutet bevorzugt V, Nb, Sb und/oder Cu, und Z bedeutet bevorzugt K, Ca, Si und/oder P.

30

Sofern X, Y und Z für mehrere verschiedene Elemente stehen, können die Indizes b, c und d ebenfalls mehrere unterschiedliche Werte annehmen.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung einen Katalysator zur selektiven

Herstellung von Essigsäure enthaltend die Elemente W, X, Y und Z in den Grammatomverhältnissen a:b:c:d in Kombination mit Sauerstoff.

Vorzugsweise bedeuten die stöchiometrischen Indizes b, c und d:

- 5 b 0,0001 bis 0,5;
 c 0,1 bis 1,0, und
 d 0,001 bis 1,0.

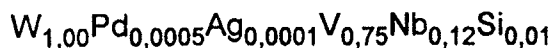
- 10 Werte von b, die oberhalb des Vorzugsbereichs liegen, können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zu einer Begünstigung der Kohlendioxidbildung führen. Dagegen wird bei Gehalten unterhalb des angegebenen Vorzugsbereichs eine Bevorzugung der Ethylenbildung beobachtet. Weiterhin ermöglichen die bevorzugten Werte für b eine besonders wirtschaftliche Ausführung der Erfindung.

- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Katalysator außer den Elementen Wolfram und Palladium noch Vanadium, Niob und/oder Antimon und Calcium in Kombination mit Sauerstoff. Die Grammatomverhältnisse $a:b:c^1:c^2:c^3:d^1$ der Elemente W: Pd: V: Nb: Sb: Ca sind vorzugsweise wie folgt:

- 20 a (W)=1;
 b (Pd)= 0,0001 bis 0,5, insbesondere 0,0002 bis 0,05;
 c^1 (V)= 0,1 bis 1,0;
 c^2 (Nb)= 0,1 bis 0,5;
 c^3 (Sb)= 0 bis 0,5;
 25 d^1 (Ca)= 0 bis 0,2.

Beispiele für im erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt eingesetzte Katalysatoren sind:

- 30 $W_{1,00}Pd_{0,0005}V_{0,50}Nb_{0,12}$
 $W_{1,00}Pd_{0,0005}V_{0,75}Nb_{0,20}$
 $W_{1,00}Pd_{0,0004}V_{0,50}Nb_{0,20}Cu_{0,10}P_{0,05}$
 $W_{1,00}Pd_{0,0005}V_{0,50}Nb_{0,12}Sb_{0,10}Ca_{0,02}$
 $W_{1,00}Pd_{0,0004}Au_{0,0001}V_{0,75}Nb_{0,25}Te_{0,002}$



Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können nach den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Hierzu geht man von einer Aufschlämmung, insbesondere einer wäßrigen Lösung, die die einzelnen Ausgangskomponenten der Elemente entsprechend ihrer Anteile enthält, aus.

Die Ausgangsmaterialien der Einzelkomponenten zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators sind neben den Oxiden vorzugsweise in Wasser lösliche Substanzen wie Ammoniumsalze, Nitrate, Sulfate, Halogenide, Hydroxide und Salze organischer Säuren, die durch Erwärmung in die entsprechenden Oxide umgewandelt werden können. Zur Vermischung der Komponenten werden wäßrige Lösungen oder Suspensionen der Metallverbindungen hergestellt und vermischt.

Bei Wolfram empfiehlt es sich aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit als Ausgangsmaterialien die entsprechenden Wolframate, wie z.B. Ammoniumwolframat, einzusetzen.

Die erhaltene Reaktionsmischung wird dann 5 Minuten bis 5 Stunden bei 50 bis 100 °C gerührt. Anschließend wird das Wasser entfernt und der verbleibende Katalysator bei einer Temperatur von 50 bis 150°C, insbesondere 80 bis 120°C getrocknet.

Für den Fall, daß der erhaltene Katalysator anschließend noch einem Kalzinierungsprozeß unterworfen wird, empfiehlt es sich den getrockneten und pulverisierten Katalysator bei einer Temperatur im Bereich von 100°C bis 800°C, insbesondere 200 bis 500°C in Gegenwart von Stickstoff, Sauerstoff oder eines sauerstoffhaltigen Gases zu kalzinieren. Die Zeitdauer für die Kalzinierung beträgt vorzugsweise 2 bis 24 Stunden.

Der Katalysator kann ohne ein entsprechendes Trägermaterial eingesetzt werden oder mit einem solchen gemischt oder auf ein solches aufgebracht werden. Geeignet sind übliche Trägermaterialien, wie z.B. poröses Siliziumdioxid, geglühtes

Siliziumdioxid, Kieselgur, Kieselgel, poröses oder nicht poröses Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Thoriumdioxid, Lanthanoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Bariumoxid, Zinnoxid, Cerdioxid, Zinkoxid, Boroxid, Bornitrid, Borcarbid, Borphosphat, Zirkoniumphosphat, Aluminiumsilikat, Siliziumnitrid oder Siliziumcarbid aber auch Glas-, Kohlefaser, Metalloxid-, oder Metallnetze oder entsprechende Monolithe.

Wird der Katalysator auf einen Träger aufgebracht, so kann dies durch trockene oder feuchte Imprägnierung des Trägers mit den gelösten oder suspendierten Komponenten des Katalysators erfolgen. Eine andere Möglichkeit ist, die Lösungen oder Suspensionen der Katalysatorkomponenten mit einem Sol des Trägermaterials zu mischen und anschließend einer Sprühtrocknung zu unterziehen. In beiden Fällen kann anschließend wie beschrieben kalziniert werden.

Bevorzugte Trägermaterialien haben eine Oberfläche von weniger als $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Bevorzugte Trägermaterialien sind Siliziumdioxid und Aluminiumoxid mit geringer spezifischer Oberfläche. Der Katalysator kann nach der Formgebung als regelmäßig oder unregelmäßig geformter Trägerkörper, in Pulverform oder in den oben genannten Formen als heterogener Oxidationskatalysator eingesetzt werden.

Die Reaktion kann in der Wirbelschicht oder in einem Festbettreaktor durchgeführt werden. Für den Einsatz in einer Wirbelschicht wird der Katalysator üblicherweise auf eine Korngröße im Bereich von 10 bis 200 μm gemahlen oder durch Sprühtrocknung hergestellt.

Die gasförmige Einspeisung enthält Ethan und/oder Ethylen, welche als reine Gase oder in Mischung mit einem oder mehreren anderen Gasen dem Reaktor zugeführt werden. Als solche zusätzlichen oder Trägergase kommen beispielsweise Stickstoff, Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Luft und/oder Wasserdampf in Frage. Das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas kann Luft oder ein an molekularen Sauerstoff reicheres oder ärmeres Gas als Luft, z.B. reiner Sauerstoff, sein. Der Anteil des Wasserdampfes kann im Bereich von 0 bis 50 Vol% liegen. Höhere Wasserdampfkonzentrationen würden die Aufarbeitung der anfallenden wässrigen

Essigsäure aus verfahrenstechnischen Gründen unnötig verteuern, sind aber technisch möglich. Das molare Verhältnis von Ethan/Ethylen zu Sauerstoff liegt bevorzugt im Bereich zwischen 1:1 und 10:1, insbesondere 2:1 und 8:1. Höhere Sauerstoffgehalte sind bevorzugt, da der erreichbare Ethanumsatz und somit die Ausbeute an Essigsäure höher ist. Bevorzugt ist die Zugabe von Sauerstoff oder des molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases in einem Konzentrationsbereich außerhalb der Explosionsgrenzen unter Reaktionsbedingungen, da hierdurch die Durchführung des Verfahrens vereinfacht wird. Allerdings ist es auch möglich das Ethan/Ethylen/Sauerstoff-Gemisch innerhalb der Explosionsgrenzen einzustellen.

Die Reaktion wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 200 und 500°C, bevorzugt 200 bis 400°C durchgeführt. Der Druck kann atmosphärisch oder superatmosphärisch sein, z.B. im Bereich zwischen 1 und 50 bar, bevorzugt 1 bis 30 bar.

Die Reaktion kann in einem Festbett- oder Wirbelschichtreaktor durchgeführt werden. Zweckmäßigerweise wird Ethan zunächst mit den inerten Gasen wie Stickstoff oder Wasserdampf gemischt, bevor Sauerstoff oder das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas zugeführt wird. Die vermischten Gase werden bevorzugt in einer Vorheizzone auf die Reaktionstemperatur vorgeheizt, bevor das Gasgemisch mit dem Katalysator in Kontakt gebracht wird. Aus dem Reaktorabgas wird Essigsäure durch Kondensation abgetrennt. Die übrigen Gase werden an den Reaktoreingang zurückgeführt, wo Sauerstoff oder das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas sowie Ethan und/oder Ethylen zudosiert wird.

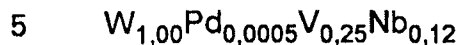
Beispiele

Die in den Beispielen aufgeführte Katalysatorzusammensetzung ist in relativen Atomverhältnissen angegeben.

Katalysatorpräparation:

Katalysator (I):

Ein Katalysator mit folgender Zusammensetzung wurde hergestellt:



- 100 g Ammonium-meta-wolframat werden in 500 ml Wasser bei 90°C suspendiert. Zu dieser Mischung wird eine Lösung aus 11,2 g Ammonium-meta-vanadat in 250 ml 90°C warmen Wasser getropft. Die vereinten Mischungen werden bei 90°C für 15 Minuten gerührt. Anschließend tropft man zu dieser Mischung eine Lösung aus 35,7 g Nioboxalat in 400 ml 90°C warmen Wasser. Die vereinten Lösungen werden bei 90°C für 15 Minuten gerührt. Zuletzt fügt man zu der erhaltenen Mischung eine Lösung aus 0,043 g Palladiumacetat in 50 ml Aceton hinzu und rührt die Mischung bei 90°C für 15 Minuten. Danach wird das Wasser verdampft und der eingedampfte Rückstand bei 120°C über Nacht getrocknet. Der Feststoff wird zerstoßen (Siebfraktion < 2 mm) und anschließend unter einem Luftstrom auf 400°C erhitzt mit einer Aufheizrate von 2°C pro Minute. Die Temperatur wird für vier Stunden gehalten. Der Luftstrom wird abgestellt und das Material langsam abgekühlt. Der Katalysator wird gemörsert und gepreßt (Preßdruck 2 Tonnen) und gesiebt, um eine Siebfraktion zwischen 0,35 und 0,7 mm zu erhalten.

Katalysator (II):



- 100 g Ammonium-meta-wolframat werden in 500 ml Wasser bei 90°C suspendiert. Zu dieser Mischung wird eine Lösung aus 22,4 g Ammonium-meta-vanadat in 250 ml 90°C warmen Wasser getropft. Die vereinten Mischungen werden bei 90°C für 15 Minuten gerührt. Anschließend tropft man zu dieser Mischung eine Lösung aus 35,7 g Nioboxalat in 400 ml 90°C warmen Wasser. Die vereinten Lösungen werden bei 90°C für 15 Minuten gerührt. Zuletzt fügt man zu der erhaltenen Mischung eine Lösung aus 0,043 g Palladiumacetat in 50 ml Aceton hinzu und rührt die Mischung bei 90°C für 15 Minuten. Danach wird das Wasser verdampft und der eingedampfte Rückstand bei 120°C über Nacht getrocknet. Der Feststoff wird

zerstoßen (Siebfraktion < 2 mm) und anschließend unter einem Luftstrom auf 400°C erhitzt mit einer Aufheizrate von 2°C pro Minute. Die Temperatur wird für vier Stunden gehalten. Der Luftstrom wird abgestellt und das Material langsam abgekühlt. Der Katalysator wird gemörst und gepreßt (Preßdruck 2 Tonnen) und gesiebt, um eine Siebfraktion zwischen 0,35 und 0,7 mm zu erhalten.

Katalysator (III):



100 g Ammonium-meta-wolframat werden in 500 ml Wasser bei 90°C suspendiert. Zu dieser Mischung wird eine Lösung aus 44,4 g Ammonium-meta-vanadat in 250 ml 90°C warmen Wasser getropft. Die vereinten Mischungen werden bei 90°C für 15 Minuten gerührt. Anschließend tropft man zu dieser Mischung eine Lösung aus 35,7 g Nioboxalat in 400 ml 90°C warmen Wasser. Die vereinten Lösungen werden bei 90°C für 15 Minuten gerührt. Zuletzt fügt man zu der erhaltenen Mischung eine Lösung aus 0,043 g Palladiumacetat in 50 ml Aceton hinzu und rührt die Mischung bei 90°C für 15 Minuten. Danach wird das Wasser verdampft und der eingedampfte Rückstand bei 120°C über Nacht getrocknet. Der Feststoff wird zerstoßen (Siebfraktion < 2 mm) und anschließend unter einem Luftstrom auf 400°C erhitzt mit einer Aufheizrate von 2°C pro Minute. Die Temperatur wird für vier Stunden gehalten. Der Luftstrom wird abgestellt und das Material langsam abgekühlt. Der Katalysator wird gemörst und gepreßt (Preßdruck 2 Tonnen) und gesiebt, um eine Siebfraktion zwischen 0,35 und 0,7 mm zu erhalten.

Katalysator (IV):



100 g Ammonium-meta-wolframat werden in 500 ml Wasser bei 90°C suspendiert. Zu dieser Mischung wird eine Lösung aus 22,4 g Ammonium-meta-vanadat in 250 ml 90°C warmen Wasser getropft. Die vereinten Mischungen werden bei 90°C für 15 Minuten gerührt. Anschließend tropft man zu dieser Mischung eine Lösung aus 35,7 g Nioboxalat, 9,7 g Antimonoxalat und 1,8 g Calciumnitrat in 400 ml 90°C

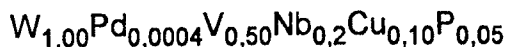
warmen Wasser. Die vereinten Lösungen werden bei 90°C für 15 Minuten gerührt. Zuletzt fügt man zu der erhaltenen Mischung eine Lösung aus 0,043 g Palladiumacetat in 50 ml Aceton hinzu und rührt die Mischung bei 90°C für 15 Minuten. Danach wird das Wasser verdampft und der eingedampfte Rückstand bei 120°C über Nacht getrocknet. Der Feststoff wird zerstoßen (Siebfraktion < 2 mm) und anschließend unter einem Luftstrom auf 400°C erhitzt mit einer Aufheizrate von 2°C pro Minute. Die Temperatur wird für vier Stunden gehalten. Der Luftstrom wird abgestellt und das Material langsam abgekühlt. Der Katalysator wird gemörsert und gepreßt (Preßdruck 2 Tonnen) und gesiebt, um eine Siebfraktion zwischen 0,35 und 0,7 mm zu erhalten.

Katalysator (V):



100 g Ammonium-meta-wolframat werden in 500 ml Wasser bei 90°C suspendiert. Zu dieser Mischung wird eine Lösung aus 33,6 g Ammonium-meta-vanadat in 250 ml 90°C warmen Wasser getropft. Die vereinten Mischungen werden bei 90°C für 15 Minuten gerührt. Anschließend tropft man zu dieser Mischung eine Suspension aus 35,7 g Nioboxalat, 0,01 g Silbernitrat und 0,23 g Kieselgur in 400 ml 90°C warmen Wasser. Die vereinten Lösungen werden bei 90°C für 15 Minuten gerührt. Zuletzt fügt man zu der erhaltenen Mischung eine Lösung aus 0,043 g Palladiumacetat in 50 ml Aceton hinzu und rührt die Mischung bei 90°C für 15 Minuten. Danach wird das Wasser verdampft und der eingedampfte Rückstand bei 120°C über Nacht getrocknet. Der Feststoff wird zerstoßen (Siebfraktion < 2 mm) und anschließend unter einem Luftstrom auf 400°C erhitzt mit einer Aufheizrate von 2°C pro Minute. Die Temperatur wird für vier Stunden gehalten. Der Luftstrom wird abgestellt und das Material langsam abgekühlt. Der Katalysator wird gemörsert und gepreßt (Preßdruck 2 Tonnen) und gesiebt, um eine Siebfraktion zwischen 0,35 und 0,7 mm zu erhalten.

Katalysator (VI):



100 g Ammonium-meta-wolframat werden in 500 ml Wasser bei 90°C suspendiert. Zu dieser Mischung wird eine Lösung aus 22,4 g Ammonium-meta-vanadat in 250 ml 90°C warmen Wasser getropft. Die vereinten Mischungen werden bei 90°C für 15 Minuten gerührt. Anschließend tropft man zu dieser Mischung eine

5 Suspension aus 59,5 g Nioboxalat, 8,91 g Kupfernitrat und 1,6 g Phosphorsäure (85%) in 400 ml 90°C warmen Wasser. Die vereinten Lösungen werden bei 90°C für 15 Minuten gerührt. Zuletzt fügt man zu der erhaltenen Mischung eine Lösung aus 0,034 g Palladiumacetat in 50 ml Aceton hinzu und rührt die Mischung bei 90°C für 15 Minuten. Danach wird das Wasser verdampft und der eingedampfte Rückstand

10 bei 120°C über Nacht getrocknet. Der Feststoff wird zerstoßen (Siebfraktion < 2 mm) und anschließend unter einem Luftstrom auf 400°C erhitzt mit einer Aufheizrate von 2°C pro Minute. Die Temperatur wird für vier Stunden gehalten. Der Luftstrom wird abgestellt und das Material langsam abgekühlt. Der Katalysator wird gemörst und gepreßt (Preßdruck 2 Tonnen) und gesiebt, um eine Siebfraktion

15 zwischen 0,35 und 0,7 mm zu erhalten.

Katalysator (VII):



20 100 g Ammonium-meta-wolframat werden in 500 ml Wasser bei 90°C suspendiert. Zu dieser Mischung wird eine Lösung aus 22,4 g Ammonium-meta-vanadat in 250 ml 90°C warmen Wasser getropft. Die vereinten Mischungen werden bei 90°C für 15 Minuten gerührt. Anschließend tropft man zu dieser Mischung eine Lösung aus 74,4 g Nioboxalat, 0,015 g Tetrachlorogoldsäure und 0,18 g Tellursäure in

25 400 ml 90°C warmen Wasser. Die vereinten Lösungen werden bei 90°C für 15 Minuten gerührt. Zuletzt fügt man zu der erhaltenen Mischung eine Lösung aus 0,026 g Palladiumacetat in 50 ml Aceton hinzu und rührt die Mischung bei 90°C für 15 Minuten. Danach wird das Wasser verdampft und der eingedampfte Rückstand bei 120°C über Nacht getrocknet. Der Feststoff wird zerstoßen (Siebfraktion

30 < 2 mm) und anschließend unter einem Luftstrom auf 400°C erhitzt mit einer Aufheizrate von 2°C pro Minute. Die Temperatur wird für vier Stunden gehalten. Der Luftstrom wird abgestellt und das Material langsam abgekühlt. Der Katalysator wird gemörst und gepreßt (Preßdruck 2 Tonnen) und gesiebt, um eine Siebfraktion

zwischen 0,35 und 0,7 mm zu erhalten.

Verfahren zur Katalysatoraustestung

- 5 10 ml des Katalysators wurden in einen Stahlreaktor mit 10 mm Innendurchmesser geladen. Der Katalysator wurde unter einem Luftstrom auf 250°C aufgeheizt. Anschließend wurde der Druck mittels eines Vordruckreglers eingestellt. Das gewünschte Ethan/Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch wurde mit Wasser in eine Verdampferzone eindosiert, wo Wasser verdampfte und mit den Gasen vermischt
- 10 wurde. Die Reaktionstemperatur wurde mit einem Thermoelement in der Katalysatorschüttung gemessen. Das Reaktionsgas wurde On-Line gaschromatographisch analysiert.

In den Beispielen sind die folgende Begriffe definiert als:

15

Ethanumsatz (%) =

$$100 \times ([\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}] / ([\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{C}_2\text{H}_6] + [\text{CH}_3\text{COOH}])$$

20 Ethylenselektivität (%) =

$$100 \times ([\text{C}_2\text{H}_4]) / ([\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}])$$

Essigsäureselektivität (%) =

$$100 \times ([\text{CH}_3\text{COOH}]) / ([\text{CO}]/2 + [\text{CO}_2]/2 + [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CH}_3\text{COOH}])$$

25

worin

[] = Konzentrationen in Mol% und

$[\text{C}_2\text{H}_6]$ = Konzentration des nicht umgesetzten Ethans bedeutet.

Die Verweilzeit ist definiert als:

30

t (s) = Schüttvolumen des Katalysators (ml) / Volumenstrom des Gases durch den Reaktor bezogen auf die Reaktionsbedingungen (ml/s)

Reaktionsdurchführung:

- 5 - Das Reaktoreingangsgas bestand aus 40 Vol% Ethan, 8 Vol% Sauerstoff, 32 Vol% Stickstoff und 20 Vol% Wasserdampf. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt.

Bsp.	Katalysator	Temperatur (°C)	Druck (bar)	Verweilzeit (s)	Ethanumsatz (%)	Essigsäureselektivität (%)	Ethylenselektivität (%)	CO + CO ₂ Selektivität (%)
1	I	280	15	30	7	57	2	41
2	I	290	15	30	8	56	3	41
3	I	300	15	30	9	56	3	41
4	II	260	15	30	8	76	1	23
5	II	280	15	30	10	74	2	24
6	II	280	30	15	10	75	3	22
7	III	260	15	30	9	81	0	19
8	III	270	15	30	11	79	0	21
9	III	280	15	30	11	78	1	21
10	IV	260	15	30	7	80	1	19
11	IV	280	15	30	10	75	4	21
12	V	250	15	25	8	78	1	21
13	V	260	15	20	9	77	3	20
14	VI	250	15	20	10	80	1	19
15	VII	280	15	30	8	77	2	21

Patentansprüche:

- 5 1. Verfahren zur selektiven Herstellung von Essigsäure aus einer gasförmigen Einspeisung aus Ethan, Ethylen oder Gemischen davon, sowie Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen bei erhöhter Temperatur an einem Wolfram enthaltenden Katalysator, der die Elemente W, X, Y und Z in den Grammatomverhältnissen a:b:c:d in Kombination mit Sauerstoff enthält

10



worin

15

X eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe Pd, Pt, Ag und/oder Au,

Y eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe V, Nb, Cr, Mn, Fe, Sn, Sb, Cu, Zn, U, Ni und/oder Bi,

20

Z eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ru, Os, Co, Rh, Ir, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Pb, P, As und/oder Te,

a 1,

b eine Zahl größer als 0,

c eine Zahl größer als 0, und

d eine Zahl von 0 bis 2 ist.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X, Y und/oder Z jeweils für mehrere Elemente stehen, wobei die Indizes b, c und d für verschiedene Elemente unterschiedliche Werte annehmen können.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur 200 bis 500°C, bevorzugt 200 bis 400°C beträgt.

35

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Reaktor zwischen 1 und 50 bar, bevorzugt zwischen 1 und 30 bar beträgt.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß b eine Zahl von 0,0001 bis 0,5 bedeutet.
- 5 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß c eine Zahl von 0,1 bis 1,0 bedeutet.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß d eine Zahl von 0 bis 1,0 bedeutet.
- 10 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem Reaktor Ethan gemischt mit mindestens einem weiteren Gas zugeführt wird.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als weiteres Gas Stickstoff, Sauerstoff, Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Ethylen und/oder Wasserdampf zugeführt wird.
- 20 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mindestens eine der folgenden Zusammensetzungen in Kombination mit Sauerstoff enthält:
- 25 $W_{1,00}Pd_{0,0005}V_{0,50}Nb_{0,12}$
 $W_{1,00}Pd_{0,0005}V_{0,75}Nb_{0,20}$
 $W_{1,00}Pd_{0,0004}V_{0,50}Nb_{0,20}Cu_{0,10}P_{0,05}$
 $W_{1,00}Pd_{0,0005}V_{0,50}Nb_{0,12}Sb_{0,10}Ca_{0,02}$
 $W_{1,00}Pd_{0,0004}Au_{0,0001}V_{0,75}Nb_{0,25}Te_{0,002}$
 $W_{1,00}Pd_{0,0005}Ag_{0,0001}V_{0,75}Nb_{0,12}Si_{0,01}$
- 30 11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mit einem Trägermaterial gemischt oder auf einem Trägermaterial fixiert ist.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von Ethan/Ethylen zu Sauerstoff zwischen 1:1 und 10:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 8:1 liegt.

5 13. Wolframhaltiger Katalysator zur selektiven Oxidation von Ethan, Ethylen oder Gemischen davon sowie Sauerstoff, enthaltend die Elemente W, X, Y und Z in den Grammatomverhältnissen a:b:c:d in Kombination mit Sauerstoff



10

worin

X eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe Pd, Pt, Ag und/oder Au,

15 Y eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe V, Nb, Cr, Mn, Fe, Sn, Sb, Cu, Zn, U, Ni und/oder Bi,

Z eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ru, Os, Co, Rh, Ir, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Pb, P, As und/oder Te,

a 1,

20 b eine Zahl größer als 0,

c eine Zahl größer als 0, und

d eine Zahl von 0 bis 2 ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/02124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C51/215 C07C51/25 C07C53/08 B01J23/68 B01J23/652

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 407 091 A (BP CHEMICALS LIMITED) 9 January 1991 cited in the application see page 2, line 43 - page 3, line 25 see page 4, line 1 - line 4 see page 5, line 6 - line 18 see page 8 - page 9; claims ----	1, 13
A	EP 0 620 205 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 19 October 1994 see page 2, line 41 - page 3, line 18 see page 12; table 2 see page 12 - page 14; claims see page 4, line 50 - page 5, line 25 see page 8; table 1 see page 4, line 7 - line 20 ----- -/--	1, 13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 1998

Date of mailing of the international search report

04/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 98/02124

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 480 594 A (BP CHEMICALS LIMITED) 15 April 1992 see page 2, line 35 - page 3, line 8 see page 11 - page 13; claims ---	1,13
X,P	EP 0 801 979 A (NIPPON SHOKUBAI CO.LTD) 22 October 1997 see page 4, line 38 - line 56 see page 12; claims 1,2 see page 9, line 45 - page 11, line 45 -----	13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/02124

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 407091 A	09-01-1991	AU 629004 B	24-09-1992
		AU 5868190 A	10-01-1991
		CA 2019509 A	05-01-1991
		CN 1048539 A,B	16-01-1991
		CN 1098664 A	15-02-1995
		DE 69007359 D	21-04-1994
		DE 69007359 T	23-06-1994
		ES 2062372 T	16-12-1994
		JP 3044336 A	26-02-1991
		RU 2002730 C	15-11-1993
		US 5260250 A	09-11-1993
		US 5210293 A	11-05-1993
EP 620205 A	19-10-1994	AT 169612 T	15-08-1998
		AU 673905 B	28-11-1996
		AU 6292994 A	24-10-1994
		BG 100045 A	31-05-1996
		BR 9406104 A	12-12-1995
		CA 2159486 A	13-10-1994
		CN 1122131 A	08-05-1996
		CZ 9502572 A	15-05-1996
		FI 954739 A	05-12-1995
		HU 73744 A	30-09-1996
		JP 2770734 B	02-07-1998
		JP 7089896 A	04-04-1995
		WO 9422803 A	13-10-1994
		NO 953970 A	05-12-1995
		PL 311003 A	22-01-1996
		SG 43820 A	14-11-1997
		SK 125095 A	03-04-1996
		US 5405996 A	11-04-1995
EP 480594 A	15-04-1992	AU 646893 B	10-03-1994
		AU 8558591 A	16-04-1992
		CA 2052633 A	12-04-1992
		CN 1060651 A	29-04-1992
		JP 4257528 A	11-09-1992
		MX 174343 B	09-05-1994
		RU 2036888 C	09-06-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/02124

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 801979 A	22-10-1997	JP 9225301 A	02-09-1997
		WO 9620786 A	11-07-1996
<hr/>			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C51/215 C07C51/25 C07C53/08 B01J23/68 B01J23/652

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 407 091 A (BP CHEMICALS LIMITED) 9. Januar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 43 - Seite 3, Zeile 25 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 4 siehe Seite 5, Zeile 6 - Zeile 18 siehe Seite 8 - Seite 9; Ansprüche</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1, 13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. August 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/09/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kinzinger, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 620 205 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 19. Oktober 1994 siehe Seite 2, Zeile 41 - Seite 3, Zeile 18 siehe Seite 12; Tabelle 2 siehe Seite 12 - Seite 14; Ansprüche siehe Seite 4, Zeile 50 - Seite 5, Zeile 25 siehe Seite 8; Tabelle 1 siehe Seite 4, Zeile 7 - Zeile 20 ---	1,13
A	EP 0 480 594 A (BP CHEMICALS LIMITED) 15. April 1992 siehe Seite 2, Zeile 35 - Seite 3, Zeile 8 siehe Seite 11 - Seite 13; Ansprüche ---	1,13
X,P	EP 0 801 979 A (NIPPON SHOKUBAI CO.LTD) 22. Oktober 1997 siehe Seite 4, Zeile 38 - Zeile 56 siehe Seite 12; Ansprüche 1,2 siehe Seite 9, Zeile 45 - Seite 11, Zeile 45 -----	13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02124

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 407091 A	09-01-1991	AU 629004 B	24-09-1992
		AU 5868190 A	10-01-1991
		CA 2019509 A	05-01-1991
		CN 1048539 A,B	16-01-1991
		CN 1098664 A	15-02-1995
		DE 69007359 D	21-04-1994
		DE 69007359 T	23-06-1994
		ES 2062372 T	16-12-1994
		JP 3044336 A	26-02-1991
		RU 2002730 C	15-11-1993
		US 5260250 A	09-11-1993
		US 5210293 A	11-05-1993
EP 620205 A	19-10-1994	AT 169612 T	15-08-1998
		AU 673905 B	28-11-1996
		AU 6292994 A	24-10-1994
		BG 100045 A	31-05-1996
		BR 9406104 A	12-12-1995
		CA 2159486 A	13-10-1994
		CN 1122131 A	08-05-1996
		CZ 9502572 A	15-05-1996
		FI 954739 A	05-12-1995
		HU 73744 A	30-09-1996
		JP 2770734 B	02-07-1998
		JP 7089896 A	04-04-1995
		WO 9422803 A	13-10-1994
		NO 953970 A	05-12-1995
		PL 311003 A	22-01-1996
		SG 43820 A	14-11-1997
		SK 125095 A	03-04-1996
		US 5405996 A	11-04-1995
EP 480594 A	15-04-1992	AU 646893 B	10-03-1994
		AU 8558591 A	16-04-1992
		CA 2052633 A	12-04-1992
		CN 1060651 A	29-04-1992
		JP 4257528 A	11-09-1992
		MX 174343 B	09-05-1994
		RU 2036888 C	09-06-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

rationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02124

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 801979 A	22-10-1997	JP 9225301 A	02-09-1997
		WO 9620786 A	11-07-1996
